

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-306553

(43) 公開日 平成9年(1997)11月28日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 14/00

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 14/00

技術表示箇所

P

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平8-137558

(22) 出願日 平成8年(1996)5月8日

(71) 出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(71) 出願人 596077178

桑原 純

奈良県奈良市菅原町264-6

(72) 発明者 桑原 純

奈良県奈良市菅原町264-6

(72) 発明者 平尾 一之

京都府相楽郡木津町木津川台3-5-8

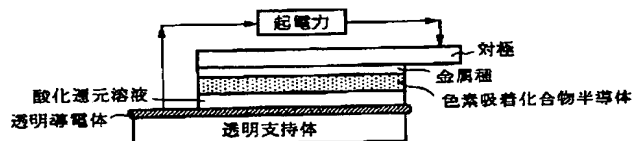
(74) 代理人 弁理士 小倉 亘

(54) 【発明の名称】 光電変換型二次電池

(57) 【要約】

【目的】 放電・充電機能を併せ持つ光電変換型二次電池を得る。

【構成】 この光電変換型二次電池は、透明支持体の表面に形成された透明導電体と対極との間に色素が吸着された化合物半導体層を挟み込み、透明導電体と化合物半導体層との間に酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元溶液を充填し、対極と化合物半導体層との間に金属種を充填した構造をもっている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明支持体の表面に形成された透明導電体と対極との間に色素が吸着された化合物半導体層を挟み込み、前記透明導電体と前記化合物半導体層との間に酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元溶液を充填し、前記対極と前記化合物半導体層との間に金属種を充填したことを特徴とする光電変換型二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、化合物半導体の光電気化学効果を利用して光電変換させる二次電池を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 放電・充電を繰り返す二次電池として、鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池等が知られている。この種の蓄電池では、正極活性物質、負極活性物質、両物質間に存在する電解質を備えている。負極活性物質は、放電過程で外部回路に電子を放出し、それ自体が酸化される。正極活性物質は、放出された電子を受け取り還元される。また、負極活性物質及び正極活性物質と電解質との界面では、活性室とイオンとの間で電子を移行させる電気化学反応が進行する。たとえば、 $Pb(H_2SO_4) | 隔膜 | (H_2SO_4) PbO_2$ 系の鉛蓄電池では、負極側で $Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- + SO_4^{2-}$ 、 $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$ 、正極側で $PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ 、全反応式として $PbO_2 + 2H_2SO_4 + Pb \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$ の放電反応が進行する。充電は、逆の反応過程を経る。この点、光電池では、化合物半導体の光電気化学的な効果を利用し光エネルギーを電気エネルギーに変換する。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 このように放電・充電が繰返し可能な二次電池を充電するためには、商用電源、発電機、光電池等の外部電源を必要とする。このとき、放電不十分時に充電すると、蓄電容量が減少するメモリー効果、過充電による破壊等が生じるため、充電管理を必要とする。また、光電池では、それ自体に蓄電機能がないため光照射時のみ電力が供給され、継続的な使用には蓄電池が別途必要となる。そのため、この蓄電池の充電管理が要求される。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元溶液を色素吸着化合物半導体層と透明導電体層との間に充填することにより、同一構造で光電変換機能と二次電池機能を併せ持つ光電変換型二次電池を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明の光電変換型二次電池は、その目的を達成するため、その構造を図1に示すように透明支持体の表面に形成された透明導電体と対

極との間に色素が吸着された化合物半導体層を挟み込み、前記透明導電体と前記化合物半導体層との間に酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元溶液を充填し、前記対極と前記化合物半導体層との間に金属種を充填したことを特徴とする。透明支持体としては、無アルカリガラスやPMMA、PC、PVC等の光学用透明プラスチック等が使用される。この透明支持体の表面に、スパッタ法、スプレー法等によって透明導電体層を形成する。透明導電体層としては、フッ素ドープ酸化錫 (SnO_2F) やSnドープ酸化インジウム (ITO) 等が使用される。

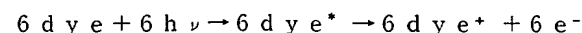
【0005】 色素吸着化合物半導体は、湿式光電池による光電変換機能及び電気化学的な隔膜機能を呈するものであり、化合物半導体微粒子分散液を金属種/対極上に塗布し450～550℃で焼成したものを色素溶液中に浸漬することにより調製される。金属種/対極は、Al、Mg等を通常の電極にコーティングしたものである。金属種は、基本的には標準電極電位を参照しながら酸化還元溶液の種類に応じて選択される。たとえば、 I_2/I^- 系の酸化還元溶液では、標準電極電位 (vsNHE, 25℃) が+0.536Vであるので、その電位よりも低い標準電極電位をもつ Al^{3+}/Al : -1.662V, Mg^{2+}/Mg : -2.363V等の金属種が選定され電池が構成される。この化合物半導体層/金属種/対極と前述した透明導電体とを貼り合わせ、化合物半導体層/金属種/対極と透明導電体層との間に酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元溶液を注入する。この種の酸化還元溶液としては、沃素/沃化テトラプロピルアンモニウム (I_2/I^-) 系がある。

【0006】

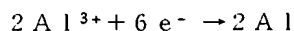
【作用】 本発明者等は、色素増感系湿式光電池について調査・研究をする過程で、図1に示した構造をもつ素子が二次電池の機能と光電変換機能を併せ持つことを見出した。金属種としてアルミニウムを、酸化還元溶液として I_2/I^- 系を使用した場合を例に取って説明すると、次のようなメカニズムで二次電池機能及び光電変換機能が発揮されるものと推察される。対極側の金属種で $2Al \rightarrow 2Al^{3+} + 6e^-$ 、透明導電体側の酸化還元溶液中で $3I_2 + 6e^- \rightarrow 6I^-$ の反応が進行する。この反応は、金属種の酸化又は酸化還元溶液中にある酸化種の還元が完了するまで継続し、放電が行われる。

【0007】 この系に透明支持体側から光を照射すると、光電変換反応が生起する。この光電変換反応は、色素増感系湿式光電池に由来するものであり、照射光を吸収した色素が半導体化合物との界面で電荷を発生・移動させる結果である。このとき、色素と酸化還元溶液との間で酸化還元反応が生じる。これらの反応を化学式で表すと、

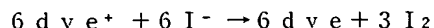
色素の励起・電荷の発生



金属種の還元



酸化還元溶液の酸化（酸化色素の還元）



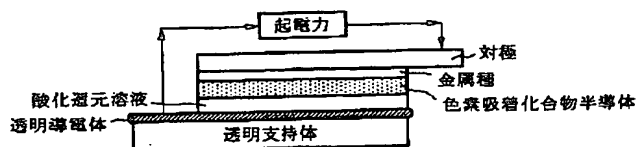
となる。なお、 $h\nu$ は照射した光エネルギーを、 dye は色素を、 $6 dye^+$ は光吸収により励起状態になった色素を、 dye^+ は酸化状態になった色素を示す。これらの反応は、光照射の停止、或いは酸化還元溶液の酸化又は酸化金属種の還元が完了するまで継続し、充電される。

【0008】充電反応には、酸化還元溶液の色が影響する。たとえば、還元種が有色の酸化還元系では、照射光が有色の還元種に吸収され、色素を十分に励起させることができない。そのため、光充電反応が妨げられる。これに対し、酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元系では、充電容量に応じて色相変化を示す。そして、多量の充電が必要とされる場合、薄色となっているので照射光が効果的に色素に当り有効に励起される。また、充電を必要としない場合、照射光を透過しにくいため色素に照射されず、過充電が防止される。対極上に形成される金属種は、通常では Al 、 Mg 等の金属であるため、酸化金属種は単核イオンとなる。そのため、還元したときに当初の膜形状に完全には戻らない場合がある。このような場合には、多価イオン種に結合できる包接化合物で対極に固定することにより、最大充電容量の低下が防止される。多価イオン種と結合可能な包接化合物としては、フタロシアニン等に代表される大環状有機金属錯体、金属種をイオン交換したゼオライト類、層間化合物等がある。なかでも、焼成処理を伴うことからゼオライト等の無機系包接化合物が好ましい。

【0009】

【実施例】金属種／対極としてアルミニウム薄板を使用し、酸化チタン半導体微粒子分散液を塗布した。酸化チ

【図1】



タン半導体微粒子分散液は、平均粒径7mmのアナターゼ型酸化チタンを溶媒に30重量%の割合で均一分散させたものを使用した。塗布後、450℃×0.5時間で焼成した。得られた酸化チタン半導体層／アルミニウム対極を、無アルカリガラスを透明支持体とするITO透明導電体層に貼り合わせ、酸化チタン半導体層／アルミニウム対極とITO透明導電体層との間に沃素／沃テトラプロピルアンモニウム (I_2 / I^-) 系の酸化還元溶液を注入し、光電変換型二次電池を構成した。この光電変換型二次電池の初期起電力は、開放電圧が0.65V、短絡電流が0.052mAであった。暗時での10時間短絡したところ、開放電圧が85%、短絡電流が9%に減少し、放電が行われた。その後、250Wのハロゲンランプを使用して10時間光照射したところ、初期値に対し開放電圧が100%に、短絡電流が68%まで回復し、充電が行われた。図2は、このときの充電効果を示す。

【0010】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の光電変換型二次電池は、透明導電体層と対極との間に色素吸着化合物半導体層を挟み込み、酸化種が有色で還元種が無色の酸化還元溶液を透明導電体層と半導体層との間に充填している。この構造のため、充電容量に応じて色相変化を示し、充電時に照射光が効果的に色素を励起し、充電を必要としない状態では照射光が透過しにくくなっているため過充電が防止される。このように放電・充電機能を併せ持つことから、光電変換機能を活用して継続的な発電が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 充電・放電機能を併せ持つ光電変換型二次電池

【図2】 実施例で作成した光電変換型二次電池の充電効果

【図2】

